

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-279582

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl.

C08G 65/40

(21)Application number : 05-090431

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1993

(72)Inventor : MATSUO SHIGERU

(54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYETHER AND AROMATIC POLYETHER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve heat resistance, solvent resistance, and mechanical strength by reacting two specific aromatic compounds in the presence of a silica compound and an alkali metal (hydrogen) carbonate.

CONSTITUTION: At least 1.01mol of an aromatic compound represented by formula I (wherein Ar¹ is a divalent aromatic group having an electron-withdrawing group and X is a halogen) is reacted with 1mol of an aromatic compound represented by formula II (wherein Ar² is a divalent aromatic group different from Ar¹) in the presence of a silica compound and an alkali metal (hydrogen) carbonate at 150-350° C for 1-50hr. Thus, an aromatic polyether is obtained which has repeating units represented by formula III and ones represented by formula IV, with the molar ratio of the units III to the units II and IV being 0.01-0.99. The polyether has a reduced viscosity (p-chlorophenol; concentration, 0.2g/dl; 60° C) of 0.1-10dl/g.



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279582

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 65/40

識別記号

NQW

庁内整理番号

9167-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-90431

(22)出願日 平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 松尾 茂

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54)【発明の名称】 芳香族ポリエーテルの製造法及び芳香族ポリエーテル

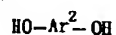
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 共重合モノマーの含量比を任意にコントロールでき、各種機能材料の分子設計を可能とする芳香族ポリエーテルの製造法と、耐熱性及び熱安定性に優れ、成形性良好な芳香族ポリエーテルの提供。

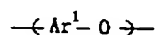
【構成】 (I)と下記(II)とを、(II)1モルあたり(I)1.01モル以上の割合で、シリカ系化合物とアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属炭酸水素塩と*



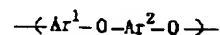
(I)



(II)



(III)



(IV)

*の存在下、反応させてなる芳香族ポリエーテルの製造法、及び、繰返し単位(III)及び(IV)を有し、(III)/[(III)+(IV)]、が0.01~0.99の範囲にあり、p-クロロフェノールを溶媒とする0.2g/dl濃度の溶液の60℃における還元粘度が0.1~10dl/gである芳香族ポリエーテル。

(Ar¹は電子吸引性基を含有する二価の芳香族基、X

はハロゲン、Ar²は二価の芳香族基。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I)

【化1】



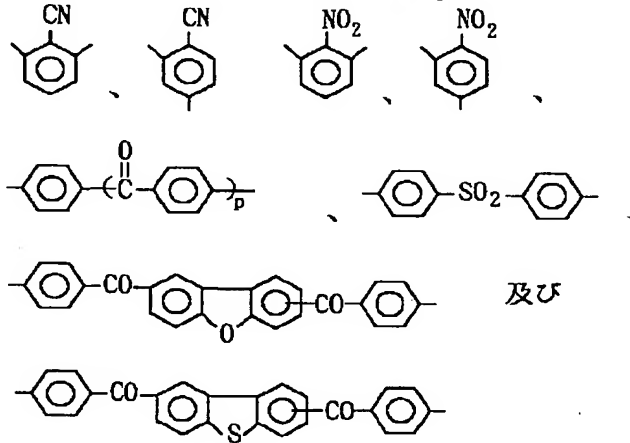
(式中、 Ar^1 は電子吸引性基を含有する二価の芳香族基であり、 X はハロゲン原子である。) で表される電子吸引性基で活性化されている芳香族化合物 (I) と下記一般式 (II)

【化2】



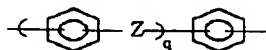
(式中、 Ar^2 は二価の芳香族基であり、ただし Ar^2 が Ar^1 と同一であることはない。) で表される芳香族化合物 (II) とを、芳香族化合物 (II) 1モルあたり芳香族化合物 (I) 1.01モル以上の割合で、シリカ系化合物とアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属炭酸水素塩との存在下、反応させることを特徴とする芳香族ポリエーテルの製造法。

【請求項2】 Ar^1 中の電子吸引性基がシアノ基、ニトロ基、 $-CO-$ 及び $-SO_2-$ からなる群から選ばれたものである請求項1記載の芳香族ポリエーテルの製造法。



(式中、 p は1~3の整数であり、ベンゼン環は炭素数1~10の炭化水素基又は炭素数1~10のヘテロ原子含有炭化水素基で置換されていてもよい。) で表される芳香族基からなる群から選ばれるものであり、 Ar^2 が

【化6】

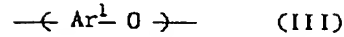


(式中、 Z は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、二価のアルキレン基又は化学結合であり、 q は0~2の整数である。) で表される芳香族基である請求項3記載の芳香族ポリエーテル。

【発明の詳細な説明】

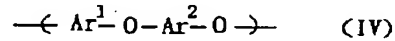
* 【請求項3】 下記一般式 (III)

【化3】



(式中、 Ar^1 は電子吸引性基を含有する二価の芳香族基である。) で表される繰り返し単位 (III) 及び下記一般式 (IV)

【化4】



10

(式中、 Ar^1 は上記と同じ意味を有し、 Ar^2 は二価の芳香族基であり、ただし Ar^2 が Ar^1 と同一であることはない。) で表される繰り返し単位 (IV) を有し、繰り返し単位 (III) の繰り返し単位 (III) 及び繰り返し単位 (IV) の合計に対するモル比、 $(III) / [(III) + (IV)]$ 、が0.01~0.99の範囲にあり、 p -クロロフェノールを溶媒とする0.2g/dl濃度の溶液の60℃における還元粘度が0.1~1.0dl/gであることを特徴とする芳香族ポリエーテル。

【請求項4】 Ar^1 が下記式

【化5】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族ポリエーテルの製造法及びその製造法によって得られる芳香族ポリエーテルに関する。更に詳しくは、本発明は、耐熱性、耐溶剤性及び機械的強度に優れるとともに所望の特性を有する芳香族ポリエーテルを容易に製造しうる芳香族ポリエーテルの製造法及びその製造法によって得られる芳香族ポリエーテルに関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリエーテルは、優れた耐熱性及び機械的強度をもつことから、エンジニアリングプラスチックとして自動車、電気・電子機器分野、機械分野等の産業分野で広く使用されている。また、芳香族ポリエーテルにはエンジニアリングプラスチックとしてのみ

らず、分離膜等の機能材料としても応用されているものがある。しかし、エンジニアリングプラスチックに対する要求性能が年々厳しくなっていることや芳香族ポリエーテルの用途の拡大などを考慮すると、従来の芳香族ポリエーテルだけでは不十分であり、さらに高性能、高機能的な新しい芳香族ポリエーテルと、それら新しい芳香族ポリエーテルを容易に高収率で製造することを可能とする製造方法の開発が望まれている。

【0003】厳しい要求性能を満足しうるエンジニアリングプラスチックとしては、結晶性のエンジニアリングプラスチックがあり、その代表的なものとして芳香族ポリエーテルケトンが知られている（特開昭54-90296号公報）。しかしながら、この芳香族ポリエーテルケトンにおいても、ガラス転移温度が145℃程度と以外に低いという問題点があり、ガラス転移温度以上の温度では剛性を十分に維持することができない。

【0004】特開平4-275328号公報には、ジハロゲンベンゾニトリルとアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩をシリカ系化合物の存在下で反応させることによるオキシ（シアノフェニレン）単位からなる芳香族ポリエーテルの製造が記載されている。この芳香族ポリエーテルは十分に高いガラス転移温度を有するものの、成形性が不十分である。

【0005】特開平1-153722号公報には、2, 8-ビス（4-ハロゲンベンゾイル）ジベンゾフランと芳香族活性ジハライドとのシリカ系触媒の存在下におけるアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩による自己エーテル化縮重合反応、あるいは2, 8-ビス（4-ハロゲンベンゾイル）ジベンゾフラン及び2, 8-ビス（4-ヒドロキシベンゾイル）ジベンゾフランの少なくとも一方を成分とする芳香族活性ジハライドと芳香族ジヒドロキシ化合物とのアルカリ存在下における重縮合反応によるポリエーテルケトン系共重合体の製造が記載されている。しかしながら、この公報記載の反応方法は高温を要し、また、特定のモノマーについて高い共重合比を有しかつ高分子量を有する重縮合物を得ることができないという難点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性及び熱安定性に優れる芳香族ポリエーテルの製造法であって、共重合モノマーの含量比を任意にコントロールすることができ、各種機能材料の分子設計を可能とする芳香族ポリエーテルの製造法を提供することにある。また、更に本発明は、上記製造法によって得られ、耐熱性及び熱安定性に優れるとともに良好な成形性をも有する芳香族ポリエーテルを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、共重合モノマーとして少なくとも一方が電子吸引性基を有するジハロゲン芳香族化合物とジヒドロキシ芳香族化合物とを用

い、電子吸引性基を有する芳香族化合物の使用モル比が共重合モノマー全量の1/2を超える量で用いてシリカ系化合物及びアルカリの存在下で反応させることにより、重縮合反応が比較的低温で円滑に進行するとともに、得られる芳香族ポリエーテル中の電子吸引性基を有する芳香族化合物の含有量を所望の割合まで高めることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記一般式（I）

【0009】

【化7】



（式中、 Ar^1 は電子吸引性基を含有する二価の芳香族基であり、 X はハロゲン原子である。）で表される電子吸引性基で活性化されている芳香族化合物（I）と下記一般式（II）

【0010】

【化8】

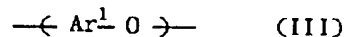


（式中、 Ar^2 は二価の芳香族基であり、ただし Ar^2 が Ar^1 と同一であることはない。）で表される芳香族化合物（II）とを、芳香族化合物（I）1.01モル以上の割合で、シリカ系化合物とアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属炭酸水素塩との存在下、反応させることを特徴とする芳香族ポリエーテルの製造法を提供するものである。

【0011】本発明の製造法によれば、重縮合反応が比較的低温で円滑に進行し、下記一般式（III）

【0012】

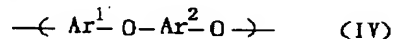
【化9】



（式中、 Ar^1 は上記と同じ意味を有する。）で表される繰り返し単位（III）及び下記一般式（IV）

【0013】

【化10】

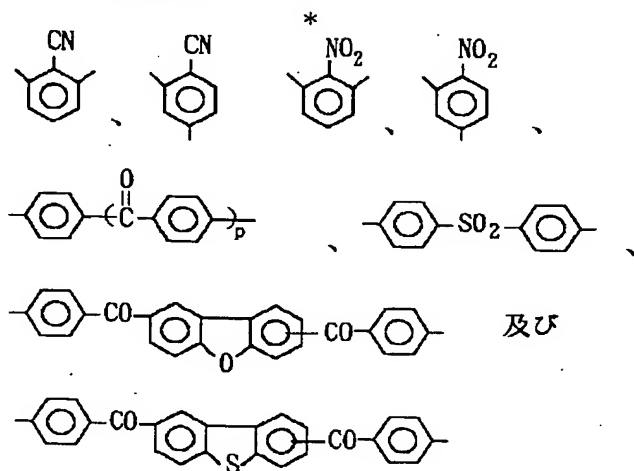


（式中、 Ar^1 及び Ar^2 上記と同じ意味を有する。）で表される繰り返し単位（IV）を有し、繰り返し単位（III）の繰り返し単位（III）及び繰り返し単位（IV）の合計に対するモル比、 $(III) / [(III) + (IV)]$ 、が0.01~0.99の範囲にある芳香族ポリエーテルを簡単にかつ効率よく得ることができる。従って、使用目的に応じて共重合モノマーを適宜選択し、共重合比を上記範囲で任意にコントロールすることにより、所望の特性を有する種々の機能材料としての芳香族ポリエーテルを得ることが可能となる。

【0014】また本発明者は、本発明の製造法によって

得られる上記芳香族ポリエーテルのなかでも、特定範囲の還元粘度を有するものが耐熱性、耐溶剤性、機械的強度、成形性等にも優れることを見出した。

【0015】すなわち、本発明は上記繰返し単位 (I I) 及び (I V) を上記モル比で有し、p-クロロフェノールを溶媒とする0.2 g/dl濃度の溶液の60℃における還元粘度が0.1~1.0 dl/gであることを特徴とする芳香族ポリエーテルをも提供するものである。



(式中、pは1~3の整数であり、ベンゼン環は炭素数1~10の炭化水素基又は炭素数1~10のヘテロ原子含有炭化水素基で置換されていてもよい。)

【0018】本発明で好適に用いられる芳香族化合物 (I) の具体例としては、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、2-クロロ-6-フルオロベンゾニトリル、2, 4-ジクロロベンゾニトリル、2, 4-ジフルオロベンゾニトリル、2-クロロ-4-フルオロベンゾニトリル、2, 6-ジクロロニトロベンゼン、2, 6-ジフルオロニトロベンゼン、2-クロロ-6-フルオロニトロベンゼン、2, 4-ジクロロニトロベンゼン、2, 4-ジフルオロニトロベンゼン、2-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジプロモベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロテレフタロフェノン、4, 4'-ジフルオロテレフタロフェノン、4, 4'-ジプロモテレフタロフェノン、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、2, 8-ビス (4-クロロベンゾイル) ジベンゾフラン、2, 8-ビス (4-フルオロベンゾイル) ジベンゾフラン、2, 8-ビス (4-クロロベンゾイル) ジベンゾチオフェン、2, 8-ビス (4-フルオロベンゾイル) ジベンゾチオフェン等が挙げられる。

【0019】なかでも、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、2, 8-ビス (4-フルオロベンゾイル) ジベンゾフランが

30

40

50

*【0016】本発明の製造法に用いられる芳香族化合物 (I) を表す一般式 (I) 中、Ar¹は電子吸引性基を含有する二価の芳香族基を示すが、この芳香族基中の電子吸引性基としては、例えば、シアノ基、ニトロ基、-CO-及び-SO₂-が挙げられる。また、Ar¹の好適な具体例としては、下記のもの挙げられる。

【0017】

【化11】

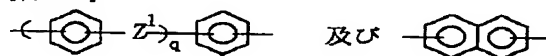
好適に用いられる。

【0020】これら芳香族化合物 (I) は1種のみを用いても2種以上を用いてもよい。

【0021】本発明の製造法に用いられる芳香族化合物 (I I) を表す一般式 (I I) 中、Ar²はAr¹と異なる二価の芳香族基を示すが、このAr²は電子吸引性基を有していても有していなくてもよい。Ar²の例としては、下記式

【0022】

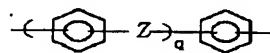
【化12】



(式中、Z¹は化学結合、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、二価のアルキレン基又は二価のアリーレン基を示し、qは0~2の整数を示す。) で表されるものが挙げられる。なかでも、下記式

【0023】

【化13】



(式中、Zは-O-、-CO-、-S-、二価のアルキレン基又は化学結合である。) で表されるものが好ましい。なお、上記二価のアルキレン基又は二価のアリーレン基としては、炭素数1~13の二価のアルキレン基又は炭素数6~13の二価のアリーレン基が好ましい。

【0024】本発明で好適に用いられる芳香族化合物(11)の具体例としては、レゾルシノール、ヒドロキノン、4,4'-ビフェノール、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシテフタロフェノン、4,4'-ジヒドロキシソフタロフェノン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ビフェニル、4,4'-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ジフェニルメタン、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールA等が挙げられる。

【0025】なかでも、4,4'-ビフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノンが好適に用いられる。

【0026】本発明の製造法において、これらの芳香族化合物(11)は1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0027】本発明の製造法に使用可能な芳香族化合物(11)には、 Ar^2 が芳香族化合物(1)中の Ar^1 と同一なものも含まれるが、もちろん、反応に供するにあたっては、 Ar^1 と Ar^2 とが互に異なる芳香族化合物を選択して用いる。

【0028】なお、 Ar^1 及び Ar^2 中の芳香族基は炭素数1~10の炭化水素基又はヘテロ含有炭化水素基で置換されていてもよい。このような置換基としては、例えば炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリール基が挙げられる。

【0029】なお、本発明の製造法において、前記芳香族化合物(1)の少なくとも1種及び前記芳香族化合物(11)の少なくとも1種を主原料であるモノマーとして用いる限り、本発明の目的に支障のない範囲で1種又は2種以上の他のモノマーを添加して反応を行ってもよい。

【0030】本発明の製造法においては、上記芳香族化合物(11)1モルあたり、上記の電子吸引性基で活性化された芳香族化合物(1)を1.01モル以上、好ましくは1.03~1.0モルの割合で用いる。このように電子吸引性基を有する芳香族化合物(1)を芳香族化合物(11)より多量に用いることにより、耐熱性が向上する。

【0031】本発明の製造法に用いられるシリカ系化合物としては、通常、二酸化ケイ素、シリカゲル、シリカライト等の各種のシリカが好適に使用されるが、これらに限定されるものではなく、例えば、シリカアルミナ、シリカチタニア、高シリカゼオライト、ケイ酸塩類などのシリカを主成分とする各種の化合物若しくは組成物も使用可能である。これらの中でも、二酸化ケイ素、シリカゲルなどが好ましい。二酸化ケイ素、シリカゲル等の固体状のシリカ系化合物は、種々の形状のものとして使用することができるが、反応系における分散性をよくし重合反応を円滑に行うために、通常は粉末状での使用が

好ましく、特に微粒子状若しくは超微粒子状で使用する事が好ましい。なお、これらのシリカ系化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】本発明の製造法に用いられるアルカリ金属の炭酸塩の具体例としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムなどを挙げることができる。本発明の製造法に用いられる前記アルカリ金属の炭酸水素塩の具体例としては、例えば、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムなどを挙げることができる。これらのアルカリ金属炭酸塩及び炭酸水素塩の中でも、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウムが好ましく、特に、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウムが好ましい。なお、本発明の製造法においては、アルカリ金属のみを一種又は二種以上用いてもよく、アルカリ金属の炭酸水素塩のみを一種又は二種以上用いてもよく、あるいは、炭酸塩と炭酸水素塩とを混合物などとして併用してもよい。また、これらの炭酸塩及び炭酸水素塩は、無水物及び含水物のいずれも使用可能であるが、通常は、無水物若しくはそれに近いものが好適に使用される。

【0033】前記反応は、無溶媒状態でも行うことができるが、通常は、適当な溶媒中で行うことが好適である。溶媒としては、例えばN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-シクロヘキシルピロリドン等のN-アルキルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、スルホラン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン、ジフェニルスルホン、DMI等の中性極性溶媒又はこれを主成分とする混合溶媒などが好適に使用される。これらの中でも、特に、N-メチルピロリドンが好適に使用される。これらの中性極性溶媒は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合溶媒等として併用してもよい。また、必要に応じて、中性極性溶媒と例えばトルエン等の芳香族系溶媒など他の溶媒を併用することもできる。

【0034】本発明の製造法において用いられるシリカ系化合物の量に特に制限はないが、使用する芳香族化合物(1)に対して、通常、1~50重量%、好ましくは3~15重量%の範囲内に選定することが好適である。ここで、シリカ系化合物の使用割合が上記の基準で1重量%未満であると重合速度が不十分になることがあり、一方、その割合が50重量%を超えると得られるポリマー中に過剰のシリカ系化合物が残留することによってポリマー本来の特性が十分に発揮されないなどの支障をきたすことがある。

【0035】前記アルカリ金属の炭酸塩及び/又は炭酸水素塩の量としては、特に制限はないが、その反応の化学量論比等を考慮して、使用する芳香族化合物(1)と

(I I) の合計量1当量あたり、アルカリ金属の炭酸塩と炭酸水素塩の合計量が、通常、1.05~3.0当量の範囲の割合になるように選定することが好適である。なお、芳香族化合物(I)及び(I I)の1モルは2当量に相当し、前記アルカリ金属の炭酸塩1モルは2当量に相当し、また、前記アルカリ金属の炭酸水素塩1モルは1当量に相当する。

【0036】前記溶媒の使用量は、特に制限はないが、重合度が十分になるまで反応系ができるだけ均一に撹拌可能な程度の割合となるように適宜選定することが望ましい。例えば、溶媒としてN-メチルピロリドンを使用する場合、これを使用する芳香族化合物(I)及び(I I)の合計1重量部に対して、通常、2~20重量部程度の範囲に選定することが好適である。

【0037】本発明の製造法における反応は、通常、150~350℃の反応温度で行われるが、150~200℃の比較的低温においても十分円滑に重縮合反応は進行する。なお、反応温度が150℃未満では十分な反応速度が得られないことがあり、一方、350℃を超えるとポリマーがゲル化したり、着色が著しくなるなどの支障を生じることがある。なお、反応温度は、一定に保持してもよく、連続的にあるいは段階的に昇温させるなど種々のモードに変化させてもよい。例えば、反応温度を室温等の低い温度から徐々に昇温し、その後、上記の温度範囲の適当な温度に保持する方法等も好適に採用される。

【0038】反応時間は、使用する原料、シリカ系化合物や溶媒の種類及び割合、反応温度等によって適宜選定すればよいのであるが、通常は、1~50時間、好ましくは2~10時間程度で十分である。

【0039】反応圧力としては、特に制限はなく、常圧、加圧のいずれでもよいが、通常は、常圧で好適に行いうる。反応雰囲気としては、特に制限はないが、通常は、窒素やアルゴン等の不活性ガスあるいは排気状態などの不活性雰囲気下で行うことが好ましく、例えば、不活性ガスを反応系に吹き込みながら反応を行う方法等も好適に採用される。また、反応時に発生する二酸化炭素は、必要に応じて適宜、系外に排出してもよい。

【0040】このようにして得られた芳香族ポリエーテルは、公知の分離、精製法などの適当な後処理操作によって、反応混合物から分離され、所望の精製度のポリマーとして回収することができる。例えば、固体状に析出した芳香族ポリエーテルを、反応混合物のままあるいは適宜溶媒等の液状成分を除去してから、ブレンダー等を用いて粉碎し、次いでメタノールや水等の適当な洗浄液によって十分に洗浄した後、適宜乾燥する方法などが好適に採用できる。このようにして、芳香族ポリエーテル中の溶媒成分やアルカリ金属化合物等を十分に除去することができる。なお、こうして得られた芳香族ポリエーテル中には、重合の際使用したシリカ等のシリカ系化

物が残留することがあるが、その場合にも芳香族ポリエーテルの性能を何等損うものではない。得られた芳香族ポリエーテル中のシリカ系化合物の残留量は、シリカ系化合物の使用割合及び後処理操作によって調節することができ、その残留量が極めて少ないポリマーから50重量%に近いシリカ系化合物を均一に含有するポリマーなど、種々の組成のものを得ることができる。シリカ系化合物の残留量が著しく低い芳香族ポリエーテルは純粋なポリマーと同様の用途にも利用することができるし、シリカ系化合物を比較的多く含有するポリマーはそのままでもシリカ系化合物を無機充填剤とする樹脂組成物として有効に利用することができる。

【0041】このようにして、繰返し単位(I I I)の繰返し単位(I I I)及び繰返し単位(I V)の合計に対するモル比、 $(I I I) / [(I I I) + (I V)]$ 、が0.01~0.99の範囲にある芳香族ポリエーテル、すなわち、電子吸引性基を多量に含有する芳香族ポリエーテルを簡単にかつ効率よく得ることができる。従って、使用目的に応じて共重合モノマーを適宜選択し、共重合比を上記範囲で任意にコントロールすることにより、所望の特性を有する種々の機能材料としての芳香族ポリエーテルを得ることが可能となる。

【0042】本発明の芳香族ポリエーテルは、上記の製造法によって得られる芳香族ポリエーテルのなかでも、p-クロロフェノールを溶媒とする0.2g/dl濃度の溶液の60℃における還元粘度が0.1~10dl/gの範囲にあるものであり、耐熱性、耐溶剤性に優れるのみならず、機械的強度及び成形性にも優れるものである。上記還元粘度が0.1dl/g未満であると耐熱性、耐溶剤性、機械的強度などが不十分となり、10dl/gを超えると成形性が不十分となる。

【0043】また、荷重2.16kg、温度350℃で測定されるメルトインデックス(MI)としては、0.1~500g/10分、好ましくは0.2~200g/10分であることが望ましい。

【0044】なお、本発明の芳香族ポリエーテルにおける繰返し単位(I I I)の繰返し単位(I I I)及び繰返し単位(I V)の合計に対するモル比、 $(I I I) / [(I I I) + (I V)]$ 、は先に記載した如く0.01~0.99の範囲にあり、好ましくは0.02~0.90である。また、本発明の芳香族ポリエーテルは電子吸引性基を多量に含有することから、耐熱性などに優れている。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0046】実施例1

撹拌装置、熱電対、アルゴンガス導入管、トルエンを満たしたディーンスタルクトラップを備えたセパラブルフラスコに2,6-ジフルオロベンゾニトリル6.955

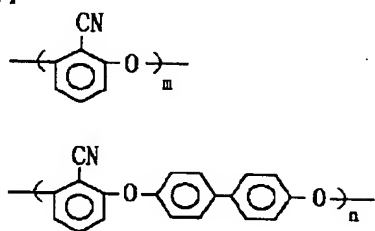
11

g (0.05モル)、4, 4'-ビフェノール7.45 g (0.04モル)、炭酸カリウム10.37 g、二酸化ケイ素0.5 g及びN-メチルピロリドン100mlを入れ、190℃で15時間加熱撹拌した。重合反応中は、トルエンを少量加え、共沸により生成する水を除去した。冷却後、ポリマーを水中で析出させ、粉碎した後、水、メタノールの順で洗浄した。得られたポリマーの収量は12.3 g、収率は92%であった。

【0047】また、得られたポリマーの物性を測定したところ、p-クロロフェノールを溶媒とする0.2 g/dl濃度の溶液の60℃における還元粘度が0.86 dl/g、荷重2.16 kg、温度350℃で測定したメルトインデックス (MI) が21 g/10分、ガラス転移温度が224℃、5%重量減温度が531℃であった。また、IRスペクトル分析では2230 cm⁻¹にニトリル基による吸収が、1240 cm⁻¹にエーテル結合による吸収が測定された。上記IRスペクトル分析結果及び元素分析結果より、このポリマーは下記の構造を有することがわかった。

【0048】

【化14】

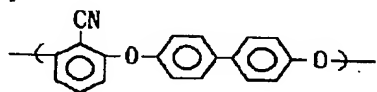


$$m/(m+n)=0.2$$

なお、下記構造を有するホモポリマーのガラス転移温度は218℃であった。

【0049】

【化15】



【0050】実施例2

実施例1において4, 4'-ビフェノールの仕込み量を8.38 g (0.045モル)とした他は実施例1と同様の操作を行い、ポリマーを合成した。得られたポリマーの収量は16.4 g、収率は98%であった。

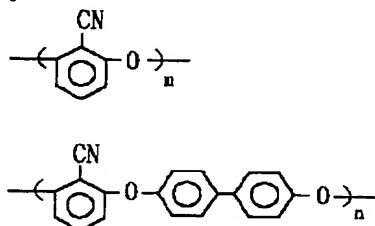
【0051】また、得られたポリマーの物性を測定したところ、p-クロロフェノールを溶媒とする0.2 g/dl濃度の溶液の60℃における還元粘度が1.22 dl/g、荷重2.16 kg、温度350℃で測定したメルトインデックス (MI) が13 g/10分、ガラス転移温度が216℃、5%重量減温度が520℃であつ

12

た。また、IRスペクトル分析では2230 cm⁻¹にニトリル基による吸収が、1240 cm⁻¹にエーテル結合による吸収が測定された。上記IRスペクトル分析結果及び元素分析結果より、このポリマーは下記の構造を有することがわかった。

【0052】

【化16】



$$m/(m+n)=0.1$$

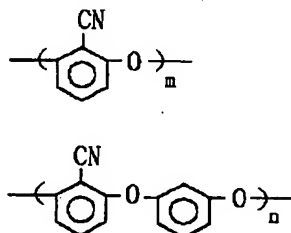
【0053】実施例3

実施例1と同じ装置に2, 6-ジフルオロベンゾニトリル13.91 g (0.1モル)、レゾルシノール8.81 g (0.08モル)、炭酸カリウム16.6 g (0.12モル)、二酸化ケイ素1.8 g及びN-メチルピロリドン100mlを入れ、実施例1と同様にして重合及び後処理を行った。得られたポリマーの収量は17.4 g、収率は91%であった。

【0054】また、得られたポリマーの物性を測定したところ、p-クロロフェノールを溶媒とする0.2 g/dl濃度の溶液の60℃における還元粘度が0.95 dl/g、荷重2.16 kg、温度350℃で測定したメルトインデックス (MI) が36 g/10分、ガラス転移温度が159℃、5%重量減温度が476℃であった。また、IRスペクトル分析では2230 cm⁻¹にニトリル基による吸収が、1240 cm⁻¹にエーテル結合による吸収が測定された。上記IRスペクトル分析結果及び元素分析結果より、このポリマーは下記の構造を有することがわかった。

【0055】

【化17】

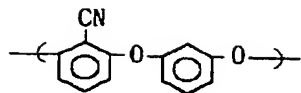


$$m/(m+n)=0.2$$

なお、下記構造を有するホモポリマーのガラス転移温度は148℃であった。

【0056】

【化18】



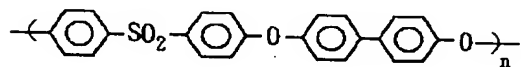
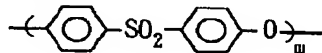
【0057】実施例4

実施例1と同じ装置に4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン25.43g (0.1モル)、4, 4'-ビフェノール14.42g (0.08モル)、炭酸カリウム16.6g (0.12モル)、二酸化ケイ素1.8g及びN-メチルピロリドン100mlを入れ、実施例1と同様にして重合及び後処理を行った。得られたポリマーの収量は36.0g、収率は95%であった。

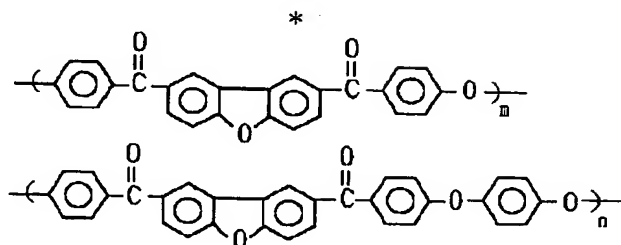
【0058】また、得られたポリマーの物性を測定したところ、p-クロロフェノールを溶媒とする0.2g/dl濃度の溶液の60℃における還元粘度が0.49dl/g、荷重2.16kg、温度350℃で測定したメルトインデックス(MI)が9g/10分、ガラス転移温度が226℃、5%重量減温度が528℃であった。また、IRスペクトル分析では1240cm⁻¹にエーテル結合による吸収が測定された。上記IRスペクトル分析結果及び元素分析結果より、このポリマーは下記の構造を有することがわかった。

【0059】

【化19】



$$m/(m+n)=0.2$$

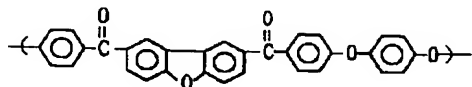


$$m/(m+n)=0.2$$

なお、下記構造を有するホモポリマーのガラス転移温度は207℃であった。

【0064】

【化22】

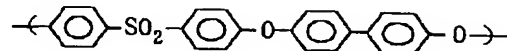


【0065】

*なお、下記構造を有するホモポリマーのガラス転移温度は220℃であった。

【0060】

【化20】



【0061】実施例5

実施例1と同じ装置に2, 8-ビス(4-フルオロベンゾイル)ジベンゾフラン20.71g (0.05モル)、ヒドロキノン1.101g (0.01モル)、炭酸カリウム9.95g、二酸化ケイ素0.9g及びN-メチルピロリドン100mlを入れ、実施例1と同様にして重合及び後処理を行った。得られたポリマーの収量は19.1g、収率は96%であった。

【0062】また、得られたポリマーの物性を測定したところ、p-クロロフェノールを溶媒とする0.2g/dl濃度の溶液の60℃における還元粘度が0.69dl/g、荷重2.16kg、温度350℃で測定したメルトインデックス(MI)が4.3g/10分、ガラス転移温度が195℃、5%重量減温度が560℃であった。また、IRスペクトル分析では1240cm⁻¹にエーテル結合による吸収が測定された。上記IRスペクトル分析結果及び元素分析結果より、このポリマーは下記の構造を有することがわかった。

【0063】

【化21】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、芳香族ポリエーテルの構成単位の共重合比を任意に所望の値にコントロールしつつ円滑に重縮合を進行させることができ、共重合モノマーを適宜選択することにより、耐熱性及び熱安定性に優れたエンジニアリングプラスチックとしての用途のみならず、使用目的に応じた種々の機能を有する機能材料としての種々の芳香族ポリエーテルを合成することが可能となった。また、本発明の芳香族ポリエー

(9)

特開平6-279582

15

ルは、耐熱性及び熱安定性に優れる上に、優れた機械的強度及び成形性を有し、かつ種々の機能を具備すること

16

が可能な極めて有用なポリマーである。